



(11) **EP 2 563 876 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.06.2016 Patentblatt 2016/23

(51) Int Cl.:
C09K 21/12^(2006.01) C08K 5/5313^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11715669.5**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2011/002017

(22) Anmeldetag: **20.04.2011**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/134623 (03.11.2011 Gazette 2011/44)

(54) **FLAMMSCHUTZMITTEL-STABILISATOR-KOMBINATION FÜR THERMOPLASTISCHE UND DUROPLASTISCHE POLYMERE**

FLAMEPROOF AGENT STABILISER COMBINATION FOR THERMOPLASTIC AND DUROPLASTIC POLYMERS

ASSOCIATION AGENT IGNIFUGE-STABILISATEUR POUR POLYMÈRES THERMOPLASTIQUES ET THERMODURCISSABLES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **BAUER, Harald**
50170 Kerpen (DE)
- **HILL, Michael**
22043 Hamburg (DE)

(30) Priorität: **29.04.2010 DE 102010018680**

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus et al**
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Patent & License Management Chemicals
Industriepark Höchst, G 860
65926 Frankfurt am Main (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.03.2013 Patentblatt 2013/10

(73) Patentinhaber: **CLARIANT INTERNATIONAL LTD**
4132 Muttenz (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2009/109318 DE-A1- 10 241 126
DE-A1- 19 734 437 DE-A1- 19 820 398
DE-A1- 19 933 901 US-A1- 2010 076 132

(72) Erfinder:
• **HÖROLD, Sebastian**
86420 Diedorf (DE)

EP 2 563 876 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische und duroplastische Polymere sowie polymere Formmassen und Formkörper, die solche Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombinationen enthalten.

[0002] Die Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen erfolgt überwiegend in der Schmelze. Die damit verbundenen Struktur- und Zustandsänderungen übersteht kaum ein Kunststoff, ohne sich in seiner chemischen Struktur zu verändern. Vernetzungen, Oxidation, Molekulargewichtsänderungen und damit auch Änderungen der physikalischen und technischen Eigenschaften können die Folge sein. Um die Belastung der Polymere während der Verarbeitung zu reduzieren, setzt man je nach Kunststoff unterschiedliche Additive ein.

[0003] Oft werden unterschiedliche Additive gleichzeitig verwendet, von denen jedes eine bestimmte Aufgabe übernimmt. So werden Antioxidantien und Stabilisatoren eingesetzt, damit der Kunststoff ohne chemische Schädigung die Verarbeitung übersteht und anschließend lange Zeit gegen äußere Einflüsse wie Hitze, UV-Licht, Witterung und Sauerstoff (Luft) stabil ist. Neben der Verbesserung des Fließverhaltens verhindern Gleitmittel ein zu starkes Kleben der Kunststoffschmelze an heißen Maschinenteilen und wirken als Dispergiemittel für Pigmente, Füll- und Verstärkungstoffe.

[0004] Durch die Verwendung von Flammschutzmitteln kann die Stabilität von Kunststoffen bei der Verarbeitung in der Schmelze beeinflusst werden. Flammschutzmittel müssen häufig in hohen Dosierungen zugesetzt werden, um eine ausreichende Flammwidrigkeit des Kunststoffs nach internationalen Normen sicherzustellen. Aufgrund ihrer chemischen Reaktivität, die für die Flammschutzwirkung bei hohen Temperaturen erforderlich ist, können Flammschutzmittel die Verarbeitungsstabilität von Kunststoffen beeinträchtigen. Es kann beispielsweise zu verstärktem Polymerabbau, zu Vernetzungsreaktionen, zu Ausgasungen oder Verfärbungen kommen.

[0005] Polyamide werden z. B. durch kleine Mengen von Kupferhalogeniden sowie aromatischen Aminen und sterisch gehinderten Phenole stabilisiert, wobei die Erzielung einer langfristigen Stabilität bei hohen Dauergebrauchstemperaturen im Vordergrund steht (H. Zweifel (Ed.): "Plastics Additives Handbook", 5th Edition, Carl Hanser Verlag, München, 2000, Seiten 80 bis 84).

[0006] Insbesondere für thermoplastische Polymere haben sich die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als wirksame flammhemmende Zusätze erwiesen (DE-A-2 252 258 und DE-A-2 447 727). Calcium- und Aluminiumphosphinate sind in Polyestern als besonders effektiv wirksam beschrieben worden und beeinträchtigen die Materialeigenschaften der Polymerformmassen weniger als die Alkalimetallsalze (EP-A-0 699 708). Darüber hinaus wurden synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammschutzmittel effektiver wirken als die Phosphinate allein (PCT/EP97/01664 sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727).

[0007] Ebenso können duroplastische Polymere mit bestimmten Phosphinaten vorteilhaft flammfest eingestellt werden.

[0008] Polymerformmassen mit phosphorhaltigen Flammschutzmitteln können mit Carbodiimiden, Isocyanaten und Isocyanuraten stabilisiert werden (DE-A-199 20 276).

[0009] Insbesondere bei der Verwendung phosphorhaltiger Flammschutzmittel in Polyamiden erwies sich die Wirkung der bisher beschriebenen Stabilisatoren als unzureichend, speziell um die bei der Verarbeitung auftretenden Effekte wie Verfärbung und Molekulargewichtsabbau zu unterdrücken.

[0010] Die DE-A-196 14 424 beschreibt Phosphinate in Verbindung mit Stickstoffsynergisten in Polyestern und Polyamiden. Die DE-A-199 33 901 beschreibt Phosphinate in Kombination mit Melaminpolyphosphat als Flammschutzmittel für Polyester und Polyamide. Bei der Verwendung dieser sehr wirksamen Flammschutzmittel kann es aber zu partiellem Polymerabbau sowie zu Verfärbungen des Polymers, insbesondere bei Verarbeitungstemperaturen oberhalb von 300 °C, kommen.

[0011] Die US-A-2008/0132619 beschreibt Phosphinsäuresalze, die sich ab 300 °C verflüchtigen, als wirksame Flammschutzadditive verglichen mit weniger flüchtigen Phosphinsäuresalzen.

[0012] Die PCT/US2006/045770 beschreibt flammwidrige thermoplastische Polymere, die eine Mischung aus Metallsalzen von Dialkylphosphinsäuren und Monoalkylphosphinsäuren enthalten. Es sind lediglich Beispiele für die entsprechenden Salze der Isobutylphosphinsäure angegeben.

[0013] Die US 2010/0076132 A1 beschreibt eine flammhemmende thermoplastische Polymerzusammensetzung aus einem Polymer und einer Mischung von Metallsalzen von Dialkylphosphinsäuren und Monoalkylphosphinsäuren. Die Beispiele umfassen aber lediglich eine Mischung aus Düsobutylphosphinsäuresalz mit Monoisobutylsäuresalz.

[0014] In der DE 10241126 A1 wird eine Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische Polymere beschrieben, die ein (Di)Phosphinsäuresalz, einen Synergisten und eine weitere Komponente umfasst.

[0015] Schließlich beschreibt die WO 2009/109318 A1 ein Verfahren zur Herstellung flammwidriger, nicht korrosiver und gut fließfähigen Polyamid- und Polyesterformmassen, bei dem eine Flammschutzmittelmischung aus einem Di-phosphinsäuresalz und ein Metallsalz einer organischen Säure bzw. ausgewählte Metallverbindungen eingesetzt wer-

den.

[0016] Nachteilig bei der Verwendung von Phosphinsäuresalzen mit höherer Flüchtigkeit ist die Bildung von Formbelägen beim Spritzguss, von Ausblühungen bei feuchtwarmer Lagerung sowie das Entweichen von Emissionen beim Compoundieren.

5 **[0017]** Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Flammenschutzmittel-Kombinationen für Polymere zur Verfügung zu stellen, die neben der Flammwidrigkeit auch eine stabilisierende Wirkung auf das Polymer ausüben, nicht zu Formbelägen führen und nicht zu Ausblühen aus den Polymeren.

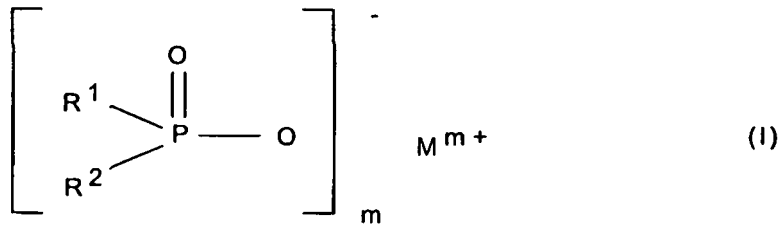
10 **[0018]** Gelöst wird diese Aufgabe durch Verwendung einer Mischung aus einem Salz einer Dialkylphosphinsäure (Komponente A) mit einem Salz einer Monoalkylphosphinsäure (Komponente B) sowie mit stickstoffhaltigen Synergisten oder einem Phosphor-Stickstoff-Flammenschutzmittel (Komponente C).

15 **[0019]** Weiterhin kann die erfindungsgemäße Mischung als Komponente D (Stabilisator) Zinksalze, basische oder amphotere Oxide, Hydroxide, Carbonate, Silikate, Borate, Stannate, gemischten Oxid-Hydroxide, Oxid-Hydroxid-Carbonate, Hydroxid-Silikate oder Hydroxid-Borate oder/oder Mischungen dieser Stoffe sowie als Komponente E ein Phosphonit oder ein Phosphonit/Phosphit-Gemisch und als Komponente F einen Ester oder ein Salz von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren (Fettsäuren), die typischerweise Kettenlängen von C₁₄ bis C₄₀ aufweisen, enthalten.

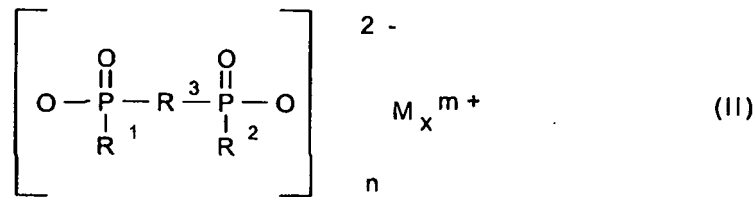
20 **[0020]** Gegenstand der Erfindung ist daher eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische und duroplastische Polymere, enthaltend als Komponente A

25 bis 97,7 Gew.-% eines Dialkylphosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder eines Diphosphinsäuresalzes der Formel (II) und/oder deren Polymere,

30



35



40

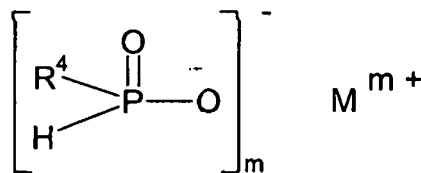
45

worin

- 40 R¹, R² gleich oder verschieden sind und C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt;
 R³ C₁-C₁₀-Alkylen, linear oder verzweigt, C₆-C₁₀-Arylen, C₇-C₂₀-Alkylarylen oder C₇-C₂₀-Arylalkylen;
 M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;
 m 1 bis 4;
 n 1 bis 4;
 45 x 1 bis 4

bedeuten, als Komponente B 2 bis 45 Gew.-% eines Monoalkylphosphinsäuresalzes der allgemeinen Formel (III)

50



55

worin

R⁴ C₁-C₆-Alkyl, linear oder verzweigt;

EP 2 563 876 B1

M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase bedeuten,

als Komponente C 0,3 bis 30 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Synergisten oder eines Phosphor/Stickstoff Flammschutzmittels,

5 als Komponente D 0 bis 10 Gew.-% eines Zinksalzes oder eines basischen oder amphoteren Oxides, Hydroxides, Carbonates, Silikates, Borates, Stannates, gemischten Oxid-Hydroxides, Oxid-Hydroxid-Carbonates, Hydroxid-Silikates oder Hydroxid-Borates oder Mischungen dieser Stoffe,

als Komponente E 0 bis 3 Gew. % eines Phosphonits oder einer Mischung aus einem Phosphonit und einem Phosphit und als Komponente F 0 bis 3 Gew. % eines Esters oder Salzes von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren (Fettsäuren), die typischerweise Kettenlängen von C₁₄ bis C₄₀ aufweisen, wobei die Summe der Komponenten immer 100 Gew.-% beträgt.

15 **[0021]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass erfindungsgemäße Kombinationen von Salzen der Dialkylphosphinsäuren und Stickstoffsynergisten, wie beispielsweise Melaminpolyphosphat und Stabilisatoren wie beispielsweise Zinkborat oder Böhmit, eine deutlich verbesserte Stabilität bei der Einarbeitung in Polymere aufweisen, wenn bestimmte Salze der Monoalkylphosphinsäuren zugesetzt werden. Der Polymerabbau wird verhindert bzw. sehr stark reduziert und es werden keine Formbeläge und keine Ausblühungen beobachtet. Die erfindungsgemäßen Kombinationen reduzieren zudem die Verfärbung der Kunststoffe bei der Verarbeitung in der Schmelze und unterdrücken den Abbau der Kunststoffe zu Einheiten mit geringerem Molekulargewicht.

20 **[0022]** Besonders bevorzugt sind R¹, R² gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl.

[0023] Bevorzugt bedeutet R³ Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen; Phenylen oder Naphthylene.

[0024] Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination

25 25 bis 97,4 Gew.-% Komponente A,
2 bis 35 Gew.-% Komponente B,
0,3 bis 27 Gew.-% Komponente C,
0,1 bis 7 Gew.-% Komponente D,
0,1 bis 3 Gew.-% Komponente E und
30 0,1 bis 3 Gew.-% Komponente F.

[0025] Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination

35 50 bis 69,7 Gew.-% Komponente A,
10 bis 15 Gew.-% Komponente B,
20 bis 25 Gew.-% Komponente C,
0,1 bis 5 Gew.-% Komponente D,
0,1 bis 3 Gew.-% Komponente E und
40 0,1 bis 2 Gew.-% Komponente F.

[0026] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente C um Kondensationsprodukte des Melamins und/oder Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Gemischen davon.

45 **[0027]** Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente C um Melam, Melem, Melon, Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und Melempolyphosphat bzw. gemischte Polysalze davon.

[0028] Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphor/Stickstoff Flammschutzmitteln (Komponente C) auch um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln (NH₄)_y H_{3-y} PO₄ bzw. (NH₄ PO₃)_z, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000.

[0029] Bevorzugt handelt es sich dabei um Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat und/oder Ammoniumpolyphosphat.

50 **[0030]** Bevorzugt handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten (Komponente C) auch um Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin.

[0031] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente D um Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat und/oder Zinkstannat.

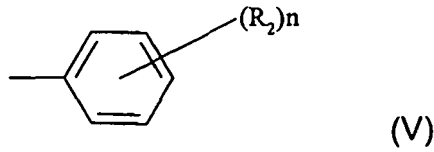
55 **[0032]** Bevorzugt handelt es sich bei den Phosphoniten (Komponente E) um solche der allgemeinen Struktur



wobei

R ein ein- oder mehrwertiger aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest ist und
 R₁ eine Verbindung der Struktur (V)

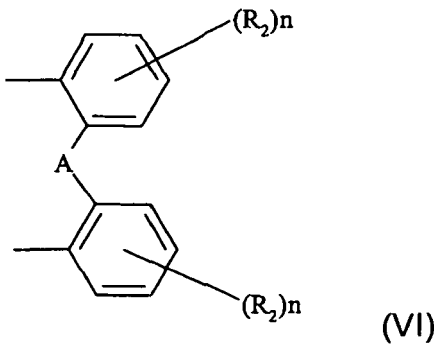
5



10

ist oder die beiden Reste R₁ eine verbrückende Gruppe der Struktur (VI) bilden

15



20

25

mit

A direkter Bindung, O, S, C₁₋₁₈-Alkylen (linear oder verzweigt), C₁₋₁₈-Alkyliden (linear oder verzweigt), in denen
 R₂ unabhängig voneinander C₁₋₁₂-Alkyl (linear oder verzweigt), C₁₋₁₂-Alkoxy, C₅₋₁₂-Cycloalkyl bedeuten und
 n 0 bis 5 sowie
 m 1 bis 4 bedeutet.

30

[0033] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente F um Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- und/oder Zinksalze von langkettigen Fettsäuren mit 14 bis 40 C-Atomen und/oder um Umsetzungsprodukte von langkettigen Fettsäuren mit 14 bis 40 C-Atomen mit mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit.

35

[0034] Die Erfindung betrifft auch eine flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe handelt.

40

[0035] Bevorzugt enthält die flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse 50 bis 98 Gew.-% Kunststoff-Formmasse und 2 bis 50 Gew.-% der Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13.

45

[0036] Schließlich betrifft die Erfindung auch Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend eine Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS handelt und dass sie 50 bis 98 Gew.-% Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern und 2 bis 50 Gew.-% der Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 enthält.

50

[0037] Bevorzugt bedeutet M Calcium, Aluminium oder Zink.

[0038] Unter protonierten Stickstoffbasen werden bevorzugt die protonierten Basen von Ammoniak, Melamin und Triethanolamin, insbesondere NH₄⁺, verstanden.

55

[0039] Geeignete Phosphinate sind in der PCT/WO97/39053 beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

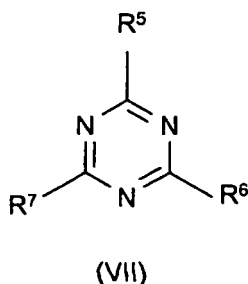
[0040] Besonders bevorzugte Phosphinate sind Aluminium-, Calcium- und Zinkphosphinate.

[0041] Erfindungsgemäß sind auch synergistische Kombinationen von den genannten Phosphinaten mit stickstoffhal-

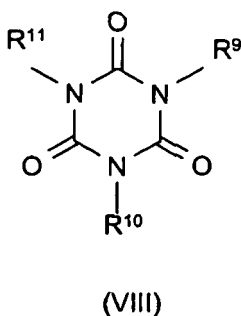
tigen Verbindungen (DE-A-196 14 424, DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727).

[0042] Bevorzugt handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Synergisten um solche der Formeln (VII) bis (XII) oder Gemische davon

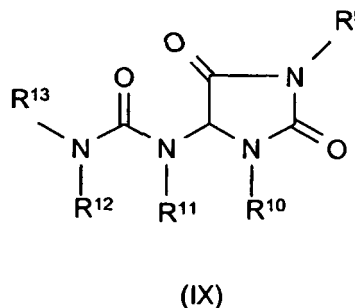
5



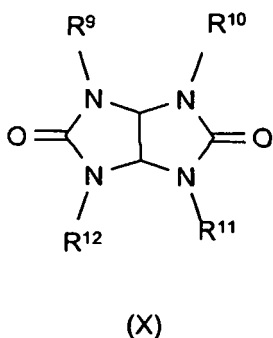
10



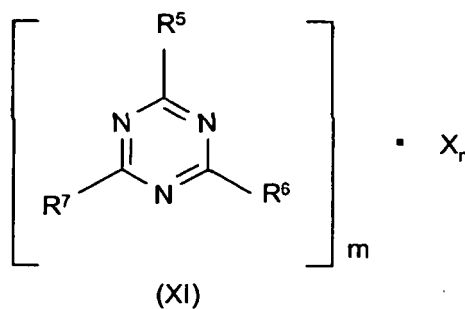
15



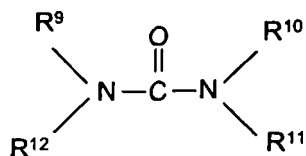
20



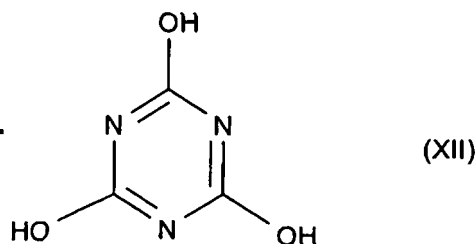
25



30



35



worin

40

R⁵ bis R⁷ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl, -OR⁸ und -N(R⁸)R⁹, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,

45

R⁸ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₁₆-Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, möglicherweise substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C₁-C₄-Hydroxyalkyl-Funktion, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C₆-C₁₂-Aryl oder -Arylalkyl,

R⁹ bis R¹³ die gleichen Gruppen wie R⁸ sowie -O-R⁸,

m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

50

X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können,

bedeuten; oder um oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren

[0043] Geeignete Synergisten sind u.a. auch Carbodiimide, Zinkborat, Kondensationsprodukte des Melamins (WO-A-96/16948), Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren bzw. Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder kondensierten Phosphorsäuren sowie Gemische der genannten Produkte (WO-A-98/39306). Besonders geeignet als Komponente C ist Melaminpolyphosphat.

55

[0044] Erfindungsgemäß sind auch folgende Kombinationen der Komponenten A, B, C, D, E und F:

ABC, ABD, ABE, ABF,
 ABCD, ABCE, ABCF, ABDE, ABDF, ABEF
 ABCDE, ABCDF, ABCEF.

5 **[0045]** Der erfindungsgemäßen Kombination aus den Komponenten A, B und C sowie ggf. D, E und F können Additive zugesetzt werden, wie z. B. Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Metalldesaktivatoren, Peroxidzerstörende Verbindungen, Polyamidstabilisatoren, Basische Co-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, weitere Flammenschutzmittel sowie sonstige Zusätze.

10 **[0046]** Geeignete Antioxidantien sind beispielsweise alkylierte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol; 1,2-Alkylthiomethylphenole, z. B. 2,4-Di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol; Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol; Tocopherole, z. B. α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Mischungen davon (Vitamin E); Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Bis-(2,6-di-methyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid; Alkyliden-Bisphenole, z. B. 15 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol); O-, N- und S-Benzylverbindungen, z. B. 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydi-benzylether; Hydroxybenzylierte Malonate, z. B. Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat; Hydroxybenzyl-Aromaten, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzo 1, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetra-methylbenzot 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol; Triazinverbindungen, z. B. 2,4-Bis-octylmercapto-20 6(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin; Benzylphosphonate, z. B. Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonat; Acylaminophenole, 4-Hydroxylaurin-säureamid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester; Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen; Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen; Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen; Ester der 25 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylelessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen; Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

30 **[0047]** Geeignete UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind beispielsweise 2-(2'-Hydroxy-phenyl)-benzotriazole, wie z. B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol; 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy, 4-Methoxy, 4-Oc-toxy, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat; Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, wie z. B. 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphe-nyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoe-säure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-35 benzoesäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoe-säure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester; Acrylate, wie z. B. α -Cyan- β , β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cy-ano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethyl-ester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäuremethylester, N-(β -Carbo-methoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

40 **[0048]** Weiterhin Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylidithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphon-säure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden; Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat; Oxalsäurediamide, wie z. B. 45 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid; 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z. B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-tri-azin.

[0049] Geeignete Metalldesaktivatoren sind z. B. N,N' -Diphenyloxalsäureamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino- 1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid, Oxanilid, Isophthalsäure-dihydrazid, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazid, N,N'-Diacetyl-adipinsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazid, N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-di-50 hydrazid.

[0050] Geeignete peroxidzerstörende Verbindungen sind z. B. Ester der β -Thiodipropion-säure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutylidithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionat.

55 **[0051]** Geeignete Polyamidstabilisatoren sind z. B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorver-bindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

[0052] Geeignete basische Co-Stabilisatoren sind Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harn-stoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, bei-

EP 2 563 876 B1

spielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Behenat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

[0053] Geeignete Nukleierungsmittel sind z. B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure und Diphenylessigsäure.

[0054] Zu den Füllstoffen und Verstärkungsmitteln gehören z. B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit und andere.

[0055] Als weitere Flammenschutzmittel sind z. B. Arylphosphate, Phosphonate, Salze der Hypophosphorigen Säure sowie roter Phosphor geeignet.

[0056] Zu den sonstigen Zusätzen zählt man z. B. Weichmacher, Blähgraphit, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

[0057] Diese zusätzlichen Additive können vor, zusammen mit oder nach Zugabe der Flammenschutzmittel den Polymeren zugegeben werden. Die Dosierung sowohl dieser Additive wie auch die der Flammenschutzmittel kann dabei als Feststoff, in Lösung oder Schmelze sowie auch in Form von festen oder flüssigen Mischungen oder als Masterbatches/Konzentrate erfolgen.

[0058] Bevorzugt handelt es sich bei den Metalloxiden um Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid und/oder Zinnoxid.

[0059] Bevorzugt handelt es sich bei den Hydroxiden um Aluminiumhydroxid, Böhmit, Magnesiumhydroxid, Hydrotalcit, Hydrocalumit, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat und/oder Manganhydroxid.

[0060] Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente D um Zinkborat, basisches Zinksilikat, Zinkstannat, Dihydrotalcit und/oder Böhmit

[0061] Bevorzugt sind bei den Phosphoniten die Reste

R C₄₋₁₈-Alkyl (linear oder verzweigt), C₄₋₁₈-Alkylen (linear oder verzweigt), C₅₋₁₂-Cycloalkyl, C₅₋₁₂-Cycloalkylen, C₆₋₂₄-Aryl bzw. -Heteroaryl, C₆₋₂₄-Arylen bzw. -Heteroarylen welche auch weiter substituiert sein können;

R₁ eine Verbindung der Struktur (V) oder (VI) mit

R₂ unabhängig voneinander C₁₋₈-Alkyl (linear oder verzweigt), C₁₋₈-Alkoxy, Cyclohexyl;

A direkte Bindung, O, C₁₋₈-Alkylen (linear oder verzweigt), C₁₋₈-Alkyliden (linear oder verzweigt) und

n 0 bis 3

m 1 bis 3.

[0062] Besonders bevorzugt bei den Phosphoniten sind die Reste

R Cyclohexyl, phenyl, phenylen, biphenyl und biphenylen

R₁ eine Verbindung der Struktur (V) oder (VI) mit

R₂ unabhängig voneinander C₁₋₈-Alkyl (linear oder verzweigt), C₁₋₈-Alkoxy, Cyclohexyl

A direkte Bindung, O, C₁₋₆-Alkyliden (linear oder verzweigt) und

n 1 bis 3

m 1 oder 2.

[0063] Weiterhin werden Gemische von Verbindungen gem. obiger Ansprüche in Kombination mit Phosphiten der Formel (XIII)



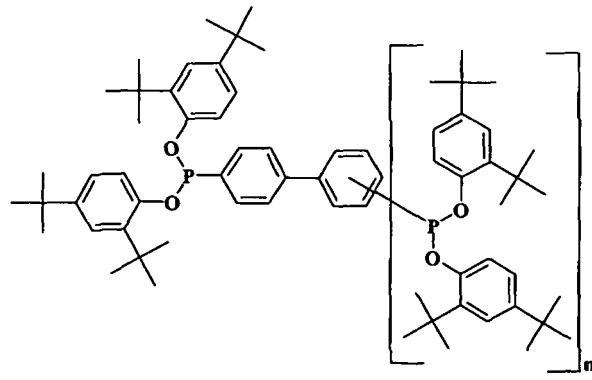
beansprucht, wobei R₁ die oben angegebenen Bedeutungen hat

[0064] Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen, die, basierend auf obigen Angaben, durch eine Friedel-Crafts-Reaktion eines Aromaten oder Heteroaromaten, wie Benzol, Biphenyl oder Diphenylether mit Phosphortrihalogeniden, bevorzugt Phosphortrichlorid, in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators wie Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid etc. sowie nachfolgender Reaktion mit den der Strukturen (V) und (VI) zugrundeliegenden Phenolen hergestellt werden. Dabei werden ausdrücklich auch solche Gemische mit Phosphiten eingeschlossen, die nach der genannten Reaktionssequenz aus überschüssigem Phosphortrihalogenid und den vorstehend beschriebenen Phenolen entstehen.

[0065] Aus dieser Gruppe von Verbindungen sind wiederum die nachstehenden Strukturen (XIV) und (XV) bevorzugt:

5

10

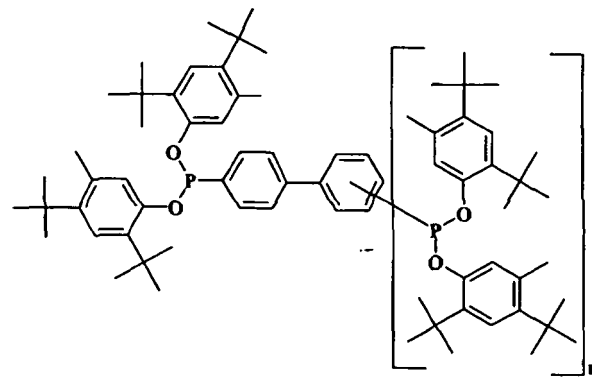


(XIV)

15

20

25



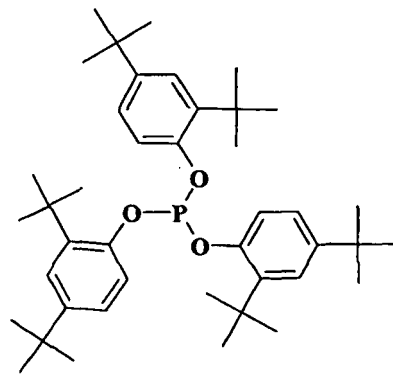
(XV)

30

wobei n 0 oder 1 betragen kann und diese Gemische optional weiterhin noch Anteile der Verbindung (XVI) bzw. (XVII) enthalten können:

35

40

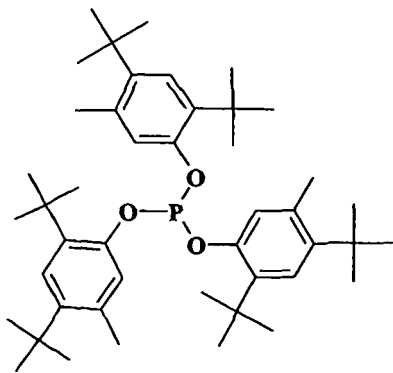


(XVI)

45

50

55



(XVII)

- 5 **[0066]** Geeignet als Komponente F sind Ester oder Salze von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren (Fettsäuren), die typischerweise Kettenlängen von C₁₄ bis C₄₀ aufweisen. Bei den Estern handelt es sich um Umsetzungsprodukte der genannten Carbonsäuren mit gebräuchlichen mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylpropan oder Pentaerythrit. Als Salze der genannten Carbonsäuren kommen vor allem Alkali- oder Erdalkalisalze bzw.
- [0067]** Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente F um Ester oder Salze der Stearinsäure wie z. B. Glycerinmonostearat oder Calciumstearat.
- [0068]** Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente F um Umsetzungsprodukte von Montanwachssäuren mit Ethylenglykol.
- 10 **[0069]** Bevorzugt handelt es sich bei den Umsetzungsprodukten um eine Mischung aus Ethylenglykol-Mono-Montanwachssäureester, Ethylenglykoldimontanwachssäureester, Montanwachssäuren und Ethylenglykol.
- [0070]** Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente F um Umsetzungsprodukte von Montanwachssäuren mit einem Calciumsalz.
- [0071]** Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Umsetzungsprodukten um eine Mischung aus 1,3-Budandiol-Mono-Montanwachssäureester, 1,3-Budandiol-Di-Montanwachssäureester, Montanwachssäuren, 1,3-Butandiol, Calciummontanat und dem Calciumsalz.
- 15 **[0072]** Die Mengenverhältnisse der Komponenten A, B und C in der Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination hängen wesentlich vom vorgesehene Anwendungsbereich ab und können in weiten Grenzen variieren. Je nach Anwendungsbereich enthält die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination 50 bis 94 Gew.-% der Komponente A, 3 bis 25 Gew.-% der Komponente B und 3 bis 25 Gew.-% der Komponente C. Die Komponenten D, E und F werden unabhängig voneinander in 0 bis 10 Gew.-% bzw. 0 bis 3 Gew.-% zugegeben.
- 20 **[0073]** Die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination kann auch 50 bis 80 Gew.-% der Komponente A, 5 bis 15 Gew.-% der Komponente B, 15 bis 25 Gew.-% der Komponente C, 0 bis 5 Gew.-% Komponente D, 0 bis 2 Gew.-% Komponente E und 0 bis 2 Gew.-% der Komponente F enthalten.
- 25 **[0074]** Die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination kann ggf. 50 bis 70 Gew.-% der Komponente A, 10 bis 15 Gew.-% der Komponente B und 20 bis 25 Gew.-% der Komponente C, 0 bis 5 Gew.-% Komponente D, 0 bis 1 Gew.-% Komponente E und 0 bis 1 Gew.-% Komponente F enthalten.
- [0075]** Geeignet sind auch Kombinationen mit 50 bis 70 Gew.-% Komponente A, 10 bis 15 Gew.-% Komponente B und 20 bis 25 Gew.-% Komponente C, 2 bis 5 Gew.-% Komponente D und 0 bis 1 Gew.-% Komponente E, 0 bis 1 Gew.-% Komponente F.
- 30 **[0076]** Ebenso Kombinationen mit 50 bis 70 Gew.-% Komponente A, 10 bis 15 Gew.-% Komponente B und 20 bis 25 Gew.-% Komponente C, 2 bis 5 Gew.-% Komponente D, 0,5 bis 1 Gew.-% Komponente E und 0 bis 1 Gew.-% Komponente F.
- [0077]** Und Kombinationen mit 50 bis 70 Gew.-% Komponente A, 10 bis 15 Gew.-% Komponente B, 20 bis 25 Gew.-% Komponente C, 2 bis 5 Gew.-% Komponente D, 0,5 bis 1 Gew.-% Komponente E und 0,5 bis 1 Gew.-% Komponente F.
- 35 **[0078]** Die Erfindung betrifft auch eine flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend die erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination.
- [0079]** Bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe.
- 40 **[0080]** Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoff um Polyamide, Polyester und PPE/HIPS-Blends.
- [0081]** Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten.
- 45 **[0082]** Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten.
- [0083]** Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.
- 50 **[0084]** Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Alkydharze, Polyesterharze und Acrylharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten und/oder Epoxidharzen vernetzt sind.
- [0085]** Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z. B. Produkte von Bisphenol-A-diglycidylethern, Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern wie z. B. Anhydriden oder Aminen mit oder ohne Beschleunigern vernetzt werden
- 55 **[0086]** Bevorzugt wird die Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination in der Kunststoff-Formmasse in einer Gesamtmenge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt (entsprechend 50 bis 98 Gew.-%

Kunststoff-Formmasse).

[0087] Besonders bevorzugt wird die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in der Kunststoff-Formmasse in einer Gesamtmenge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt (entsprechend 70 bis 90 Gew.-% Kunststoff-Formmasse).

[0088] Die Erfindung betrifft schließlich auch Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend die erfindungsgemäße Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination.

[0089] Die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern sind dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS handelt.

[0090] Bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern die erfindungsgemäße Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Gesamt-Menge von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt (entsprechend 50 bis 98 Gew.-% Polymer).

[0091] Besonders bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern die erfindungsgemäße Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination in einer Gesamt-Menge von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Polymergehalt (entsprechend 70 bis 90 Gew.-% Polymer).

[0092] In einer besonderen Ausführungsform enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern 2 bis 30 Gew.-% der Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination, enthaltend 50 bis 80 Gew.-% der Komponente A, 20 bis 50 Gew.-% der Komponente B, 2 bis 20 Gew.-% der Komponente C, 0 bis 3 Gew.-% der Komponente D, 0 bis 3 Gew.-% der Komponente E und 0,1 bis 3 Gew.-% der Komponente F.

[0093] Die vorgenannten Additive können in den verschiedensten Verfahrensschritten in den Kunststoff eingebracht werden. So ist es bei Polyamiden oder Polyestern möglich, bereits zu Beginn oder am Ende der Polymerisation/Polykondensation oder in einem folgenden Compoundierprozess die Additive in die Polymerschmelze einzumischen. Weiterhin gibt es Verarbeitungsprozesse, bei denen die Additive erst später zugefügt werden. Dies wird insbesondere beim Einsatz von Pigment- oder Additivmasterbatches praktiziert. Außerdem besteht die Möglichkeit, insbesondere pulverförmige Additive auf das durch den Trocknungsprozess eventuell warme Polymergranulat aufzutrommeln.

[0094] Bevorzugt liegt die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination als Granulat, Schuppen, Feinkorn, Pulver und/oder Micronisat vor.

[0095] Bevorzugt liegt die Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination als physikalische Mischung der Feststoffe, als Schmelzmischung, als Kompaktat, als Extrudat oder in Form eines Masterbatches vor.

[0096] Geeignete Polyester leiten sich von Dicarbonsäuren und deren Ester und Diolen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ab. Besonders bevorzugt wird Terephthalsäure und Ethylenglykol, Propan-1,3-diol und Butan-1,3-diol eingesetzt.

[0097] Geeignete Polyester sind u.a. Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat (Celanex[®] 2500, Celanex[®] 2002, Fa Celanese; Ultradur[®], Fa. BASF), Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyetherester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

[0098] Die erfindungsgemäß hergestellten flammgeschützten Polyester-Formmassen werden bevorzugt in Polyester-Formkörpern eingesetzt.

[0099] Bevorzugte Polyester-Formkörper sind Fäden, Fasern, Folien und Formkörper, die als Dicarbonsäure-Komponente hauptsächlich Terephthalsäure und als Diolkomponente hauptsächlich Ethylenglykol enthalten.

[0100] Bevorzugt beträgt der resultierende Phosphorgehalt in aus flammgeschützten Polyester hergestellten Fäden und Fasern 0,1 bis 18, bevorzugt 0,5 bis 15 und bei Folien 0,2 bis 15, bevorzugt 0,9 bis 12 Gew.-%.

[0101] Geeignete Polystyrole sind Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol) und/oder Poly-(alpha-methylstyrol).

[0102] Bevorzugt handelt es sich bei den geeigneten Polystyrolen um Copolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

[0103] Bevorzugt handelt es sich bei den geeigneten Polystyrolen auch um Pfropfcopolymere von Styrol oder alpha-Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen, wie sie z. B. als so genannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

- [0104]** Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 2,12, Polyamid 4, Polyamid 4,6, Polyamid 6, Polyamid 6,6, Polyamid 6,9, Polyamid 6,10, Polyamid 6,12, Polyamid 6,66, Polyamid 7,7, Polyamid 8,8, Polyamid 9,9, Polyamid 10,9, Polyamid 10,10, Polyamid 11, Polyamid 12, usw. Diese sind z. B. unter den Handelsnamen Nylon[®], Fa. DuPont, Ultramid[®], Fa. BASF, Akulon[®] K122, z. B. unter den Handelsnamen Nylon[®], Fa. DuPont, Ultramid[®], Fa. BASF, Akulon[®] K122, Fa. DSM, Zytel 7301, Fa. DuPont; Durethan[®] B 29, Fa. Bayer und Grillamid[®], Fa. Ems Chemie bekannt.
- [0105]** Geeignet sind auch aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-terephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid, Blockcopolymer der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren, oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("RIM-Polyamidsysteme").
- [0106]** Die Erfindung betrifft schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung von flammgeschützten Polymer-Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass erfindungsgemäße flammgeschützte Polymer-Formmassen durch Spritzgießen (z. B. Spritzgießmaschine - Typ Aarburg Allrounder) und Pressen, Schaumspritzgießen, Gasinnendruck-Spritzgießen, Blasformen, Foliengießen, Kalandern, Laminieren oder Beschichten bei höheren Temperaturen zum flammgeschützten Polymer-Formkörper verarbeitet wird.
- [0107]** Bevorzugt handelt es sich bei den duroplastischen Polymeren um ungesättigte Polyesterharze (UP-Harze), die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten. UP-Harze werden gehärtet durch radikalische Polymerisation mit Initiatoren (z. B. Peroxiden) und Beschleunigern.
- [0108]** Bevorzugte ungesättigte Dicarbonsäuren und -derivate zur Herstellung der Polyesterharze sind Maleinsäureanhydrid und Fumarsäure.
- [0109]** Bevorzugte gesättigte Dicarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Adipinsäure.
- [0110]** Bevorzugte Dirole sind 1,2 Propandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol und Neopentylglycol, Neopentylglycol, ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol A.
- [0111]** Bevorzugte Vinylverbindung zur Vernetzung ist Styrol.
- [0112]** Bevorzugte Härtersysteme sind Peroxide und Metallcoinitiatoren, z. B. Hydroperoxide und Cobaltoctoanoat und/oder Benzoylperoxid und aromatische Amine und/oder UV-Licht und Photosensibilisatoren, z. B. Benzoinether.
- [0113]** Bevorzugte Hydroperoxide sind Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoxoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid und Dicyclohexylperoxidcarbonat.
- [0114]** Bevorzugt werden Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, berechnet auf die Masse aller Comonomeren, eingesetzt.
- [0115]** Bevorzugte Metallcoinitiatoren sind Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Vanadium-, Nickel- oder Bleiverbindungen. Bevorzugt werden Metallcoinitiatoren in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, berechnet auf die Masse aller Comonomeren, eingesetzt.
- [0116]** Bevorzugte aromatische Amine sind Dimethylanilin, Dimethyl-p-toluol, Diethylanilin und Phenyldiethanolamine.
- [0117]** Ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein duroplastisches Harz mit einer erfindungsgemäßen Flammenschutz-Stabilisator-Kombination nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 und ggf. weiteren Flammenschutzmitteln, Synergisten, Stabilisatoren, Additiven und Füll- oder Verstärkungstoffen vermischt und die resultierende Mischung bei Drücken von 3 bis 10 bar und Temperaturen von 20 bis 60 °C nass presst (Kaltpressung).
- [0118]** Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen duroplastischen Massen ist dadurch gekennzeichnet, dass man ein duroplastisches Harz mit einer erfindungsgemäßen Flammenschutz-Stabilisator-Kombination nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13 und ggf. weiteren Flammenschutzmitteln, Synergisten, Stabilisatoren, Additiven und Füll- oder Verstärkungstoffen vermischt und die resultierende Mischung bei Drücken von 3 bis 10 bar und Temperaturen von 80 bis 150 °C nass presst (Warm- oder Heißpressung).
- [0119]** Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzte Epoxidharze, die sich von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen ableiten, z. B. von Bisphenol-A-diglycidylethern und Bisphenol-F-diglycidylethern, die mittels üblichen Härtern und/oder Beschleunigern vernetzt werden.
- [0120]** Geeignete Glycidylverbindungen sind Bisphenol-A-diglycidylester, Bisphenol-F-diglycidylester, Polyglycidylester von Phenol-Formaldehydharzen und Kresol-Formaldehydharzen, Polyglycidylester von Phthal-, Isophthal- und Terephthalsäure sowie von Trimellithsäure, N-Glycidylverbindungen von aromatischen Aminen und heterocyclischen Stickstoffbasen sowie Di- und Polyglycidylverbindungen von mehrwertigen aliphatischen Alkoholen.
- [0121]** Geeignete Härter sind aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Amine oder Polyamine
- [0122]**

wie Ethylendiamin, Diethylentriamin Triethylentetramin, Propan-1,3-diamin, Hexamethylendiamin, Aminoethylpiperazin, Isophorondiamin, Polyamidoamin, Diaminodiphenylmethan, Diaminodiphenylether, Diaminodiphenolsulfone, Anilin-Formaldehyd-Harze, 2,2,4-Trimethylhexan-1,6-diamin, m-Xylylendiamin, Bis(4-aminocyclohexyl)methan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)propan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (isophorondiamin), Polyamidoamine, Cyanguanidin und Dicyandiamid, ebenso mehrbasige Säuren oder deren Anhydride wie z. B. Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Tetrahydro-phthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäure-anhydrid und Methylhexahydrophthalsäureanhydrid sowie Phenole wie z. B. Phenol-Novolak-Harz, Cresol-Novolak-Harz, Dicyclopentadien-Phenol-Addukt-Harz, Phenolaralkyl-Harz, Cresolaralkyl-Harz, Naphtholaralkyl Harz, Biphenol-modifiziertes Phenolaralkyl-Harz, Phenoltrimethylolmethan-Harz, Tetraphenylolmethan-Harz, Naphthol-Novolak-Harz, Naphthol-Phenol-Kocondensat-Harz, Naphthol-Cresol-Kocondensat-Harz, Biphenol-modifiziertes Phenol-Harz und Aminotriazinmodifiziertes Phenol-Harz. Alle Härter können alleine oder in Kombination miteinander eingesetzt werden.

[0123] Geeignete Katalysatoren bzw. Beschleuniger für die Vernetzung bei der Polymerisation sind tertiäre Amine, Benzoldimethylamin, N-Alkylpyridine, Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Heptadecylimidazol, Metallsalze organischer Säuren, Lewis Säuren und Amin-Komplex-Salze.

[0124] Die Formulierung der Erfindung kann auch andere Additive, die herkömmlich in Epoxidharz-Formulierungen eingesetzt werden, wie Pigmente, Farbstoffe und Stabilisatoren, enthalten.

[0125] Epoxidharze sind geeignet zum Verguss von elektrischen bzw. elektronischen Bauteilen und für Tränk- und Imprägnierprozesse. In der Elektrotechnik werden Epoxidharze überwiegend flammwidrig ausgerüstet und für Leiterplatten und Isolatoren eingesetzt.

[0126] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze. Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethanacrylaten oder Polyesteracrylaten.

[0127] Bevorzugt handelt es sich bei den Polymeren um Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyanaten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.

[0128] Bevorzugte Polyole, sind Alkenoxidaddukte von Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrol, Sorbit, Zucker, abgebaute Stärke, Ethylendiamin, Diaminotoluol und/oder Anilin, die als Initiator dienen. Die bevorzugten Oxyalkylierungsmittel enthalten bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt sind Ethylenoxid und Propylenoxid.

[0129] Bevorzugte Polyester-Polyole werden durch Polykondensation eines Polyalkoholes wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Methylpentandiol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythritol, Diglycerol, Traubenzucker und/oder Sorbit mit einer dibasischen Säure wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure und/oder Terephthalsäure erhalten. Diese Polyester-Polyole können alleine oder in Kombination benutzt werden.

[0130] Geeignete Polyisocyanate sind aromatische, alicyclische or aliphatische Polyisocyanate, mit nicht weniger als zwei isocyanat-Gruppen und Mischungen davon. Bevorzugt sind aromatische Polyisocyanate wie Tolyldiisocyanat, Methylendiphenyldiisocyanat, Naphthylendiisocyanate, Xylylendiisocyanat, Tris(4-isocyanatophenyl)methan und Polymethylenpolyphenyldiisocyanate; alicyclische Polyisocyanate wie Methylendiphenyldiisocyanat, Tolyldiisocyanat; aliphatische Polyisocyanate und Hexamethylendiisocyanat, Isophorendiisocyanat, Demeryldiisocyanat, 1,1-Methylenbis(4-isocyanatocyclohexan-4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan-Isomerengemisch, 1,4-Cyclohexyldiisocyanat, Desmodur® -Typen (Bayer) und Lysindiisocyanat und Mischungen davon.

[0131] Geeignete Polyisocyanate sind modifizierte Produkte, die durch Reaktion von Polyisocyanat mit Polyol, Harnstoff, Carbodiimid und/oder Biuret erhalten werden.

[0132] Bevorzugt ist das Gewichtverhältnis des Polyisocyanats zu Polyol 170 zu 70 Gew.-Teile, vorzugsweise 130 zu 80 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Polyols.

[0133] Bevorzugt ist das Gewichtverhältnis des Katalysators 0,1 bis 4 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 1 bis 2 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile des Polyols.

[0134] Bevorzugte Blähmittel für Polyurethane sind Wasser, Kohlenwasserstoffe, Fluorchlorkohlenwasserstoff, Fluorkohlenwasserstoff etc. Die Menge des Blähmittels für Polyurethane ist 0,1 bis 1,8 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,3 bis 1,6 Gew.-Teile und insbesondere 0,8 bis 1,6 Gew.-Teile bezogen auf 100 Gew.-Teile des Polyols.

[0135] Bevorzugt wird die Mischung in einer Formmasse eines Polyamides oder eines Polyesters verwendet. Geeignete Polyamide sind z. B. in der DE-A-199 20 276 beschrieben.

[0136] Bevorzugt handelt es sich bei den Polyamiden um solche vom Aminosäure-Typ und/oder vom Diamin-Dicarbonsäure-Typ. Bevorzugt handelt es sich bei den Polyamiden um Polyamid 6 und/oder Polyamid 66.

[0137] Bevorzugt handelt es sich bei den Polyestern um Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat.

[0138] Bevorzugt sind die Polyamide und Polyester unverändert, gefärbt, gefüllt, ungefüllt, verstärkt, unverstärkt oder auch anders modifiziert.

Beispiele

1. Eingesetzte Komponenten

5 **[0139]** Handelsübliche Polymere (Granulate):

Polyamid 6.6 (PA 6.6-GV): Ultramid® A27 (Fa. BASF AG, D)
Polybutylenterephthalat (PBT) Ultradur® B4500 (Fa. BASF AG, D)

10 **[0140]** Glasfasern:

Vetrotex® 983 EC 10 4,5 mm (Fa. Saint-Gobain-Vetrotex, D)
Vetrotex® 952 EC 10 4,5 mm (Fa. Saint-Gobain-Vetrotex, D)

15 Flammenschutzmittel (Komponente A):

Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure, im Folgenden als DEPAL bezeichnet

20 Flammenschutzmittel (Komponente B):

Aluminiumsalz der Ethylphosphinsäure, im Folgenden als EPAL bezeichnet

Synergist (Komponente C):

25 Melaminpolyphosphat (als MPP bezeichnet) Melapur® 200 (Fa. Ciba SC, CH)
Melamincyanurat (als MC bezeichnet) Melapur® MC50 (Fa. Ciba SC, CH)
Melem, Delacal® 420, Delacal® 360 (Fa. Delamin Ltd, UK)

Komponente D:

30 Zinkborat Firebrake® ZB und Firebrake® 500, Fa. Borax, USA
Dihydrotalcit DHT 4A, Fa. Kyowa Chemicals, Japan

Phosphonite (Komponente E):

35 Sandostab® P-EPQ, Fa. Clariant, D

Wachskomponenten (Komponente F):

40 Licomont® CaV 102, Clariant, D (Ca-Salz der Montanwachssäure)
Licowax® E, Fa. Clariant, D (Ester der Montanwachssäure)

2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Kunststoff-Formmassen

45 **[0141]** Die Komponenten A, B und C sowie ggf. E, D und/oder F wurden in dem in der Tabelle angegebenen Verhältnis vermischt und über den Seiteneinzug eines Doppelschnecken-Extruders (Typ Leistritz ZSE 27/44D) bei Temperaturen von 260 bis 310 °C in PA 6.6 bzw. bei 250 bis 275 °C in PBT eingearbeitet. Die Glasfasern wurden über einen zweiten Seiteneinzug zugegeben. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

50 **[0142]** Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Arburg 320 C Allrounder) bei Massetemperaturen von 250 bis 300 °C zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert. Nach UL 94 ergeben sich folgende Brandklassen:

55 V-0: kein Nachbrennen länger als 10 sec, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen nicht größer als 50 sec, kein brennendes Abtropfen, kein vollständiges Abbrennen der Probe, kein Nachglühen der Proben länger als 30 sec nach Beflammungsende

V-1: kein Nachbrennen länger als 30 sec nach Beflammungsende, Summe der Nachbrennzeiten bei 10 Beflammungen nicht größer als 250 sec, kein Nachglühen der Proben länger als 60 sec nach Beflammungsende, übrige

EP 2 563 876 B1

Kriterien wie bei V-0 V-2: Zündung der Watte durch brennendes Abtropfen, übrige Kriterien wie bei V-1 Nicht klassifizierbar (nkl): erfüllt nicht die Brandklasse V-2.

[0143] Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde durch Ermittlung des Schmelzvolumenindex (MVR) bei 275 °C/2,16 kg bestimmt. Ein starker Anstieg des MVR-Wertes deutet auf einen Polymerabbau hin.

[0144] Sämtliche Versuche der jeweiligen Serie wurden, falls keine anderen Angaben gemacht wurden, aufgrund der Vergleichbarkeit unter identischen Bedingungen (Temperaturprogramme, Schneckengeometrien, Spritzgießparameter, etc.), durchgeführt.

[0145] Die Rezepturen 1 bis 3 sind Vergleichsbeispiele, in denen eine Flammschutzmittel-Kombination, basierend auf dem Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure (DEPAL) und dem stickstoffhaltigen Synergisten Melaminpolyphosphat (MPP) und dem Metalloxid bzw. -borat allein verwendet wurden.

[0146] Die Ergebnisse, in denen die Flammschutzmittel-Stabilisator-Mischung gemäß der Erfindung eingesetzt wurden, sind in den Beispielen 4 bis 6 aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Kunststoff-Formmasse einschließlich der Flammschutzmittel-Kombination und Zusatzstoffen.

Tabelle 1: PA 66 GF 30 Versuchsergebnisse. Beispiele 1 bis 3 sind Vergleichsbeispiele, Beispiele 4 bis 6 erfindungsgemäße Flammschutz-Stabilisator-Mischung

	1	2	3	4	5	6
Polyamid 66	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55
Glasfasern 983	30	30	30	30	30	30
A: DEPAL	13	12	12	12	12	12
B: EPAL				5	4	4
C: MPP	7	7	7	3	3	3
D1: Zinkborat		1			1	
D2: DHT4A			1			1
E: CaV 102	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
F: P-EPQ	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
UL 94 0,8 mm	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0
MVR 275 °C/2,16 kg	19	12	14	5	3	4
Ausblühungen*	stark	deutlich	deutlich	gering	keine	gering
Farbe	grau	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß
Schlagzähigkeit [kJ/m ²]	61	61	55	61	63	66
Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	15	16	12	9,4	15	11
* 14 Tage 100 % Feuchte 70 °C						

[0147] Aus den Beispielen geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Zusätze (Mischung aus den Komponenten DEPAL, EPAL, MPP und Borat bzw. Hydrotalcit sowie Komponente E und F) die Verarbeitbarkeit der Polymere und die Eigenschaften der Spritzgusskörper eindeutig verbessert, ohne die Flammschutzwirkung zu beeinträchtigen.

[0148] Die Einarbeitung der Flammschutzmittel DEPAL und MPP in PA 6.6 führt zwar zu UL 94 V-0, aber auch zu einer Grau-Verfärbung der Formmassen, Ausblühungen und hohen Schmelzindizes (Beispiel 1). Durch die Zugabe von Zinkborat oder Hydrotalcit kann die Grau-verfärbung verhindert werden und die Ausblühungen gehen deutlich zurück (Beispiele 2 und 3).

[0149] Wird eine erfindungsgemäße Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination aus DEPAL, EPAL, Stickstoffsynergist, Borat oder Hydrotalcit, Gleitmittel und Stabilisator (Beispiele 4 bis 6) eingesetzt, so resultiert neben der Flammwidrigkeit auch keine Verfärbung, keine Ausblühungen, geringe Schmelzindizes und gute mechanische Eigenschaften. Am geringen Schmelzindex (MVR) ist zu erkennen, dass es nicht zu Polymerabbau kommt.

EP 2 563 876 B1

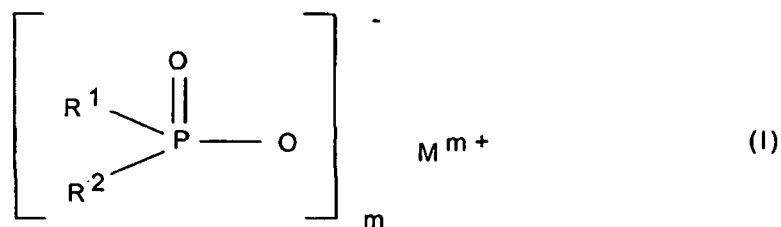
Tabelle 2: PBT GF 25 Versuchsergebnisse. Beispiele 7 bis 9 sind Vergleichsbeispiele, Beispiele 10 bis 12 enthalten erfindungsgemäße Flammschutz-Stabilisator-Mischung

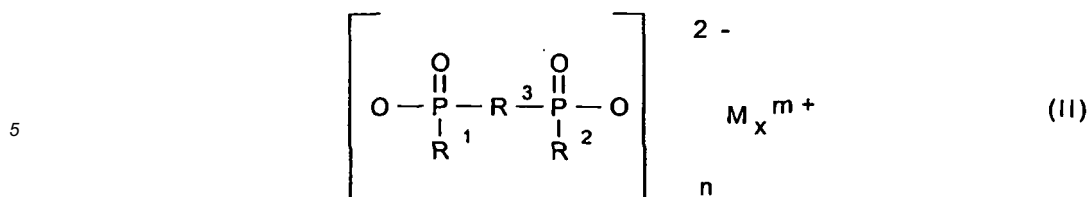
	7	8	8	10	11	12
PBT	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55	49,55
Glasfasern 952	25	25	25	25	25	25
A: DEPAL	13,3	12	12	12	12	12
B: EPAL				5	4	4
C1: MC	7	7	7	3	3	3
C2: MPP		1			1	
C3: Melem			1			1
E: Licowax E	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
F: P-EPQ	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
UL 94 0,8 mm	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0
Löseviskosität SV*	1185	1201	1179	1375	1364	1338
Bruchdehnung [%]	2,1	2,2	2,1	2,4	2,4	2,4
Schlagzähigkeit [kJ/m ²]	40	41	39	49	48	47
Kerbschlagzähigkeit [kJ/m ²]	6,3	6,6	6,2	7,8	7,5	7,6
* in Dichloressigsäure, reines PBT (uncompoundiert) hat 1450						

[0150] Die Einarbeitung von DEPAL und MC und den weiteren Additiven (Beispiele 7 bis 9) führt nur zu einer V-1 Einstufung und einem deutlichen Polymerabbau, erkenntlich an den niedrigen Löseviskositäten. Auch die mechanischen Werte sind im Vergleich zu nicht flammgeschütztem PBT niedrig. Durch die erfindungsgemäße Kombination von DEPAL mit EPAL und den weiteren Additiven wird der Polymerabbau nahezu vollständig unterdrückt, es wird die Brandklasse V-0 erreicht und die mechanischen Werte werden verbessert.

Patentansprüche

- Flammschutzmittel-Stabilisator-Kombination für thermoplastische und duroplastische Polymere, enthaltend als Komponente A
25 bis 97,7 Gew.-% eines Dialkylphosphinsäuresalzes der Formel (I) und/oder eines Diphosphinsäuresalzes der Formel (II) und/oder deren Polymere,





worin

15

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt;
 R^3 C_1 - C_{10} -Alkylen, linear oder verzweigt, C_6 - C_{10} -Arylen, C_7 - C_{20} -Alkylarylen oder C_7 - C_{20} -Arylalkylen;
 M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;
 m 1 bis 4;
 n 1 bis 4;
 x 1 bis 4

bedeuten,

als Komponente B 2 bis 45 Gew.-% eines Monoalkylphosphinsäuresalzes der allgemeinen Formel (III)



worin

30

R^4 C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt;
 M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase
 bedeuten,

als Komponente C 0,3 bis 30 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Synergisten oder eines Phosphor/Stickstoff Flammschutzmittels,

als Komponente D 0 bis 10 Gew.-% eines Zinksalzes oder eines basischen oder amphoteren Oxides, Hydroxides, Carbonates, Silikates, Borates, Stannates, gemischten Oxid-Hydroxides, Oxid-Hydroxid-Carbonates, Hydroxid-Silikates oder Hydroxid-Borates oder Mischungen dieser Stoffe,

als Komponente E 0 bis 3 Gew. % eines Phosphonits oder einer Mischung aus einem Phosphonit und einem Phosphit und als Komponente F 0 bis 3 Gew. % eines Esters oder Salzes von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren (Fettsäuren), die typischerweise Kettenlängen von C_{14} bis C_{40} aufweisen, wobei die Summe der Komponenten immer 100 Gew.-% beträgt.

- 45
2. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.
3. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** R^3 Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentyl, n-Octylen oder n-Dodecylen; Phenylen oder Naphthylen; Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butylphenylen, Methylnaphthylen, Ethyl-naphthylen oder tert.-Butylnaphthylen; Phenyl-methylen, Phenylethylen, Phenyl-propylen oder Phenyl-butylen bedeutet.
- 50
4. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass sie**

55

25 bis 97,4 Gew.-% Komponente A,
 2 bis 35 Gew.-% Komponente B,
 0,3 bis 27 Gew.-% Komponente C,
 0,1 bis 7 Gew.-% Komponente D,

0,1 bis 3 Gew.-% Komponente E und
0,1 bis 3 Gew.-% Komponente F

enthält.

- 5
5. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie

10
50 bis 69,7 Gew.-% Komponente A,
10 bis 15 Gew.-% Komponente B,
20 bis 25 Gew.-% Komponente C,
0,1 bis 5 Gew.-% Komponente D,
0,1 bis 3 Gew.-% Komponente E und
0,1 bis 2 Gew.-% Komponente F

15
enthält.

- 20
6. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Komponente C um Kondensationsprodukte des Melamins und/oder um Umsetzungsprodukte von Melamin mit Polyphosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Polyphosphorsäure oder Gemische davon handelt.

- 25
7. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Komponente C um Melem, Melam, Melon, Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melempolyphosphat, Melampolyphosphat, Melonpolyphosphat und/oder gemischte Polysalze davon handelt.

- 30
8. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es bei der Komponente C um stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000, handelt.

- 35
9. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Komponente C um Ammoniumhydrogenphosphat, Ammoniumdihydrogenphosphat und/oder Ammoniumpolyphosphat handelt.

- 40
10. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Komponente C Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)iso-cyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin handelt.

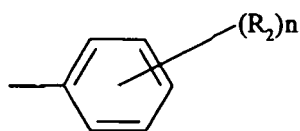
- 45
11. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Komponente D um Magnesiumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Aluminiumhydroxid, Böhmit, Dihydrotalcit, Hydrocalumit, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Zinkhydroxid, Zinnoxidhydrat, Manganhydroxid, Zinkborat, basisches Zink-Silikat und/oder Zinkstannat handelt.

- 50
12. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Phosphoniten um solche der allgemeinen Struktur



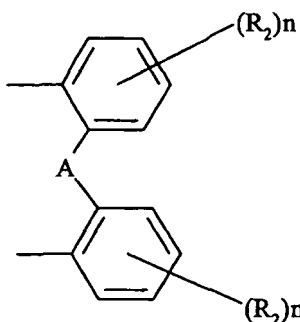
55
handelt, wobei

R ein ein- oder mehrwertiger aliphatischer, aromatischer oder heteroaromatischer organischer Rest ist und
R₁ eine Verbindung der Struktur (V)



(V)

ist oder die beiden Reste R_1 eine verbrückende Gruppe der Struktur (VI) bilden



(VI)

mit

A direkter Bindung, O, S, C_{1-18} -Alkylen (linear oder verzweigt), C_{1-18} -Alkyliden (linear oder verzweigt),
in denen

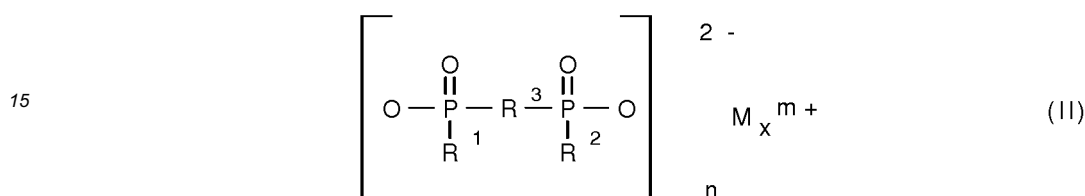
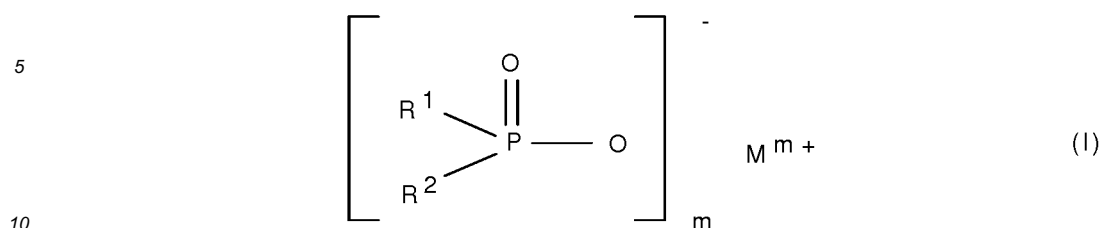
R_2 unabhängig voneinander C_{1-12} -Alkyl (linear oder verzweigt), C_{1-12} -Alkoxy, C_{5-12} -Cycloalkyl bedeuten und
 n 0 bis 5 sowie
 m 1 bis 4 bedeutet.

13. Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Komponente F um Alkali-, Erdalkali-, Aluminium- und/oder Zinksalze von langkettigen Fettsäuren mit 14 bis 40 C-Atomen und/oder um Umsetzungsprodukte von langkettigen Fettsäuren mit 14 bis 40 C-Atomen mit mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit handelt.
14. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe handelt.
15. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 50 bis 98 Gew.-% Kunststoff-Formmasse und 2 bis 50 Gew.-% der Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 enthält.
16. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend eine Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS handelt und dass sie 50 bis 98 Gew.-% Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und/oder -Fasern und 2 bis 50 Gew.-% der Flammenschutzmittel-Stabilisator-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 enthält.

Claims

1. A flame retardant-stabilizer combination for thermoplastic and thermoset polymers, comprising as component A 25 to 97.7% by weight of a dialkylphosphinic salt of the formula (I) and/or of a diphosphinic salt of the formula (II)

and/or polymers thereof

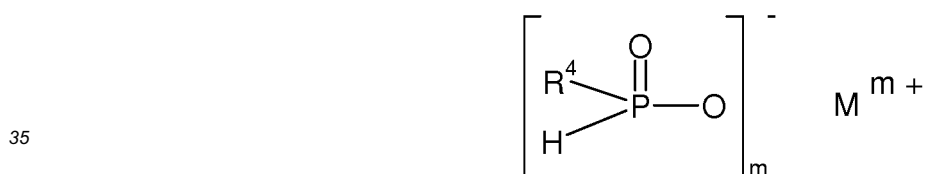


in which

25

R¹, R² are the same or different and are each linear or branched C₁-C₆-alkyl;
 R³ is linear or branched C₁-C₁₀-alkylene, C₆-C₁₀-arylene, C₇-C₂₀-alkylarylene or C₇-C₂₀-arylalkylene;
 M is Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K and/or a protonated nitrogen base;
 m is 1 to 4;
 n is 1 to 4;
 x is 1 to 4,

30 as component B 2 to 45% by weight of a monoalkylphosphinic salt of the formula (III)



in which

40

R⁴ is linear or branched C₁-C₆-alkyl;
 M is Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K and/or a protonated nitrogen base,

45 as component C 0.3 to 30% by weight of a nitrogen-containing synergist or of a phosphorus/nitrogen flame retardant,
 as component D 0 to 10% by weight of a zinc salt or of a basic or amphoteric oxide, hydroxide, carbonate, silicate,
 borate, stannate, mixed oxide-hydroxide, oxide-hydroxide-carbonate, hydroxide-silicate or hydroxide-borate or mix-
 tures of these substances,

50 as component E 0 to 3% by weight of a phosphonite or of a mixture of a phosphonite and a phosphite, and as
 component F 0 to 3% by weight of an ester or salt of long-chain aliphatic carboxylic acids (fatty acids) which typically
 have chain lengths of C₁₄ to C₄₀, where the sum of the components is always 100% by weight.

- 55
2. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in claim 1, wherein R¹, R² are the same or different and are each methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, tert-butyl, n-pentyl and/or phenyl.
 3. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in claim 1 or 2, wherein R³ is methylene, ethylene, n-propylene, isopropylene, n-butylene, tert-butylene, n-pentylene, n-octylene or n-dodecylene; phenylene or naphthylene; methylphenylene, ethylphenylene, tert-butylphenylene, methylnaphthylene, ethylnaphthylene or tert-butylphenylene; phenylmethylene, phenylethylene, phenylpropylene or phenylbutylene.

4. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 3, which comprises

25 to 97.4% by weight of component A,
 2 to 35 % by weight of component B,
 0.3 to 27 % by weight of component C,
 0.1 to 7 % by weight of component D,
 0.1 to 3 % by weight of component E and
 0.1 to 3 % by weight of component F.

5. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 4, which comprises

50 to 69.7% by weight of component A,
 10 to 15 % by weight of component B,
 20 to 25 % by weight of component C,
 0.1 to 5 % by weight of component D,
 0.1 to 3 % by weight of component E and
 0.1 to 2 % by weight of component F.

6. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein component C comprises condensation products of melamine and/or reaction products of melamine with polyphosphoric acid and/or reaction products of condensation products of melamine with polyphosphoric acid or mixtures thereof.

7. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 6, wherein component C comprises melam, melam, melon, dimelamine pyrophosphate, melamine polyphosphate, melam polyphosphate, melam polyphosphate, melon polyphosphate and/or mixed poly salts thereof.

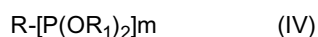
8. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein component C comprises nitrogen-containing phosphates of the formulae $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ and $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, where y is 1 to 3 and z is 1 to 10 000.

9. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in claim 9, wherein component C comprises ammonium hydrogenphosphate, ammonium dihydrogenphosphate and/or ammonium polyphosphate.

10. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein component C comprises benzoguanamine, tris(hydroxyethyl) isocyanurate, allantoin, glycoluril, melamine, melamine cyanurate, dicyandi- amide and/or guanidine.

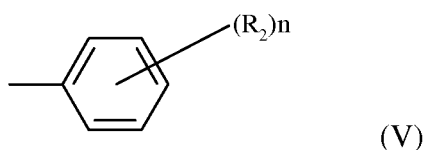
11. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 10, wherein component D comprises magnesium oxide, calcium oxide, aluminum oxide, zinc oxide, manganese oxide, tin oxide, aluminum hydroxide, boehmite, dihydrotalcite, hydrocalumite, magnesium hydroxide, calcium hydroxide, zinc hydroxide, tin oxide hydrate, manganese hydroxide, zinc borate, basic zinc silicate and/or zinc stannate.

12. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 11, wherein the phosphonites comprise those of the structure

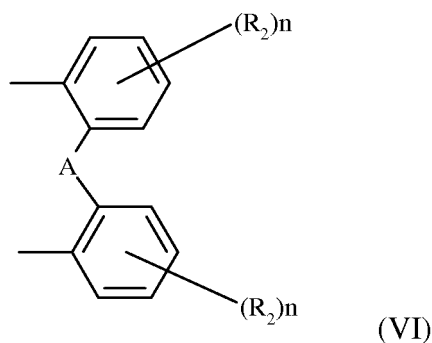


where

R is a mono- or polyvalent aliphatic, aromatic or heteroaromatic organic radical and
 R_1 is a compound of the structure (V)



or the two R_1 radicals form a bridging group of the structure (VI)



where

15 A is a direct bond, O, S, C₁₋₁₈-alkylene (linear or branched), C₁₋₁₈-alkylidene (linear or branched),
in which

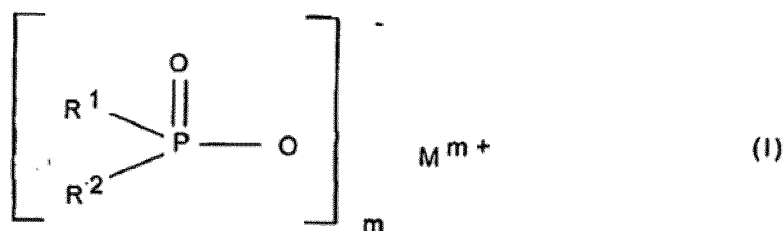
R₂ is independently C₁₋₁₂-alkyl (linear or branched), C₁₋₁₂-alkoxy, C₅₋₁₂-cycloalkyl and
n is 0 to 5 and
m is 1 to 4.

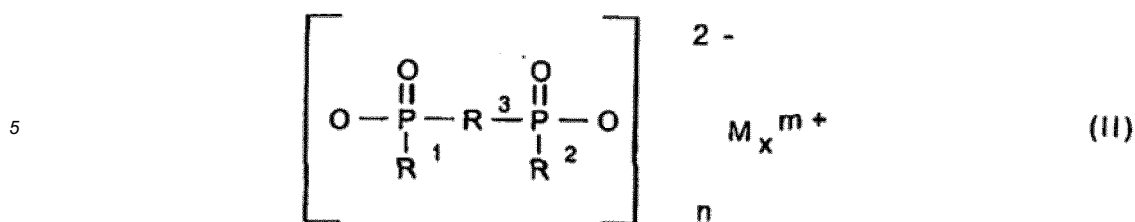
20

- 25
13. The flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 12, wherein component F comprises alkali metal, alkaline earth metal, aluminum and/or zinc salts of long-chain fatty acids having 14 to 40 carbon atoms and/or reaction products of long-chain fatty acids having 14 to 40 carbon atoms with polyhydric alcohols such as ethylene glycol, glycerol, trimethylolpropane and/or pentaerythritol.
- 30
14. A flame-retardant polymer molding composition comprising a flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 13, wherein the polymer comprises thermoplastic polymers of the HI (high-impact) polystyrene, polyphenylene ether, polyamide, polyester or polycarbonate type, and blends or polymer blends of the ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) or PC/ABS (polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene) or PPE/HIPS (polyphenylene ether/HI polystyrene) polymer type.
- 35
15. The flame-retardant polymer molding composition as claimed in claim 14, which comprises 50 to 98% by weight of polymer molding composition and 2 to 50% by weight of the flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 13.
- 40
16. A polymer molding, film, filament or fiber comprising a flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 13, wherein the polymer comprises HI (high-impact) polystyrene, polyphenylene ethers, polyamides, polyesters, polycarbonates and blends or polymer blends of the ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) or PC/ABS (polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene), polyamide, polyester and/or ABS type, and which comprises 50 to 98% by weight of polymer molding, film, filament and/or fiber and 2 to 50% by weight of the flame retardant-stabilizer combination as claimed in one or more of claims 1 to 13.

45 Revendications

1. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur pour polymères thermoplastiques et duroplastiques, contenant en tant que composant A
25 à 97,7 % en poids d'un sel d'acide dialkylphosphinique de formule (I) et/ou d'un sel d'acide diphosphinique de formule (II) et/ou leurs polymères,
- 50





dans lesquelles

R¹, R² sont identiques ou différents, et signifient alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié ;

R³ signifie alkylène en C₁-C₁₀, linéaire ou ramifié, arylène en C₆-C₁₀, alkylarylène en C₇-C₂₀ ou arylalkylène en C₇-C₂₀ ;

M signifie Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K et/ou une base azotée protonée ;

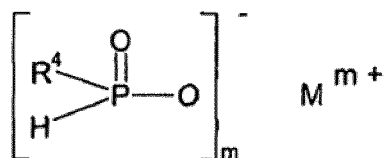
m signifie 1 à 4 ;

n signifie 1 à 4 ;

x signifie 1 à 4,

en tant que composant B 2 à 45 % en poids d'un sel d'acide monoalkylphosphinique de formule générale (III)

20



dans laquelle

R⁴ signifie alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié ;

M signifie Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K et/ou une base azotée protonée ;
en tant que composant C 0,3 à 30 % en poids d'un synergiste azoté ou d'un agent ignifuge à base de phosphore/azote,

en tant que composant D 0 à 10 % en poids d'un sel de zinc ou d'un oxyde, hydroxyde, carbonate, silicate, borate, stannate, oxyde-hydroxyde mixte, oxyde-hydroxyde-carbonate, hydroxyde-silicate ou hydroxydeborate basique ou amphotère ou des mélanges de ces substances,

en tant que composant E 0 à 3 % en poids d'un phosphonite ou d'un mélange d'un phosphonite et d'un phosphite, et en tant que composant F 0 à 3 % en poids d'un ester ou d'un sel d'acides carboxyliques aliphatiques à chaîne longue (acides gras), qui présentent généralement des longueurs de chaîne de C₁₄ à C₄₀, la somme des composants étant toujours de 100 % en poids.

40

2. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** R¹, R² sont identiques ou différents, et signifient méthyle, éthyle, n-propyle, iso-propyle, n-butyle, tert.-butyle, n-pentyle et/ou phényle.

45

3. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** R³ signifie méthylène, éthylène, n-propylène, iso-propylène, n-butylène, tert.-butylène, n-pentylène, n-octylène ou n-dodécylène ; phénylène ou naphtylène ; méthyl-phénylène, éthyl-phénylène, tert.-butylphénylène, méthyl-naphtylène, éthyl-naphtylène ou tert.-butyl-naphtylène ; phényl-méthylène, phényl-éthylène, phényl-propylène ou phényl-butylène.

50

4. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'elle** contient

25 à 97,4 % en poids du composant A,

2 à 35 % en poids du composant B,

0,3 à 27 % en poids du composant C,

0,1 à 7 % en poids du composant D,

0,1 à 3 % en poids du composant E et

0,1 à 3 % en poids du composant F.

55

5. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'elle contient**

50 à 69,7 % en poids du composant A,
 10 à 15 % en poids du composant B,
 20 à 25 % en poids du composant C,
 0,1 à 5 % en poids du composant D,
 0,1 à 3 % en poids du composant E et
 0,1 à 2 % en poids du composant F.

6. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le composant C consiste en des produits de condensation de mélamine et/ou des produits de réaction de mélamine avec de l'acide polyphosphorique et/ou des produits de réaction de produits de condensation de mélamine avec de l'acide polyphosphorique ou leurs mélanges.

7. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** le composant C consiste en le mélem, le mélam, le melon, le pyrophosphate de dimélamine, le polyphosphate de mélamine, le polyphosphate de mélem, le polyphosphate de mélam, le polyphosphate de melon et/ou leurs polysels mixtes.

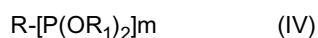
8. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le composant C consiste en des phosphates azotés de formule $(\text{NH}_4)_y\text{H}_{3-y}\text{PO}_4$ ou $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_z$, avec $y = 1$ à 3 et $z = 1$ à 10 000.

9. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** le composant C consiste en l'hydrogénophosphate d'ammonium, le dihydrogénophosphate d'ammonium et/ou le polyphosphate d'ammonium.

10. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le composant C est la benzoguanamine, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), l'allantoïne, le glycourile, la mélamine, le cyanurate de mélamine, le dicyandiamide et/ou la guanidine.

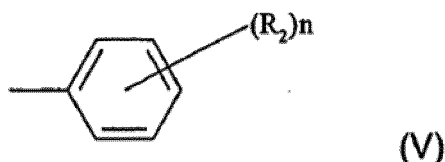
11. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce que** le composant D est l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de manganèse, l'oxyde d'étain, l'hydroxyde d'aluminium, la boehmite, le dihydrotalcite, l'hydrocalumite, l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de zinc, l'oxyde d'étain hydraté, l'hydroxyde de manganèse, le borate de zinc, le silicate de zinc basique et/ou le stannate de zinc.

12. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, **caractérisée en ce que** les phosphonites sont de structure générale

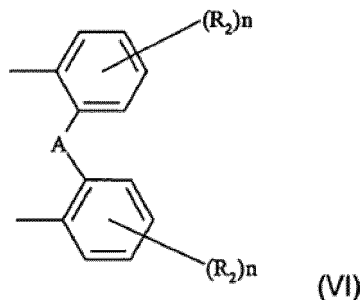


dans laquelle

R est un radical organique mono- ou polyvalent aliphatique, aromatique ou hétéroaromatique, et R_1 est un composé de structure (V)



ou les deux radicaux R_1 forment un groupe pontant de structure (VI)



dans laquelle

A signifie une liaison directe, O, S, alkylène en C₁₋₁₈ (linéaire ou ramifié), alkylidène en C₁₋₁₈ (linéaire ou ramifié),
 les R₂ signifient indépendamment les uns des autres alkyle en C₁₋₁₂ (linéaire ou ramifié), alcoxy en C₁₋₁₂,
 cycloalkyle en C₅₋₁₂, et
 n signifie 0 à 5, et
 m signifie 1 à 4.

13. Combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce que** le composant F consiste en des sels d'alcalis, d'alcalino-terreux, d'aluminium et/ou de zinc d'acides gras à chaîne longue de 14 à 40 atomes C et/ou des produits de réaction d'acides gras à chaîne longue de 14 à 40 atomes C avec des alcools polyvalents, tels que l'éthylène glycol, la glycérine, le triméthylolpropane et/ou la pentaérythrite.
14. Matériau de moulage en plastique ignifugé, contenant une combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** le plastique consiste en des polymères thermoplastiques de type polystyrène HI (High Impact), éther de polyphénylène, polyamides, polyesters, polycarbonates et alliages ou alliages polymères de type ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) ou PC/ABS (polycarbonate/acrylonitrile-butadiène-styrène) ou PPE/HIPS (éther de polyphénylène/polystyrène HI).
15. Matériau de moulage en plastique ignifugé selon la revendication 14, **caractérisé en ce qu'il** contient 50 à 98 % en poids de matériau de moulage en plastique et 2 à 50 % en poids de la combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13.
16. Corps moulés, films, fils et fibres polymères contenant une combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13, **caractérisés en ce que** le polymère consiste en le polystyrène HI (High Impact), l'éther de polyphénylène, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates et les alliages ou les alliages polymères de type ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) ou PC/ABS (polycarbonate/acrylonitrile-butadiène-styrène), le polyamide, le polyester et/ou l'ABS, et **en ce qu'ils** contiennent 50 à 98 % en poids de corps moulés, films, fils et/ou fibres polymères, et 2 à 50 % en poids de la combinaison agent ignifuge-stabilisateur selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 2252258 A [0006]
- DE 2447727 A [0006]
- EP 0699708 A [0006]
- EP 9701664 W [0006]
- DE 19734437 A [0006] [0041]
- DE 19737727 A [0006] [0041]
- DE 19920276 A [0008] [0135]
- DE 19614424 A [0010] [0041]
- DE 19933901 A [0010]
- US 20080132619 A [0011]
- US 2006045770 W [0012]
- US 20100076132 A1 [0013]
- DE 10241126 A1 [0014]
- WO 2009109318 A1 [0015]
- WO 9739053 A [0039]
- WO 9616948 A [0043]
- WO 9839306 A [0043]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Plastics Additives Handbook. Carl Hanser Verlag, 2000, 80-84 [0005]